

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ NiFeGaCo

Казанцева Л.П., Тимофеева Е.Е.

*Панченко Елена Юрьевна, к.ф.-м.н., доцент, с.н.с., Чумляков Юрий Иванович,
д.ф.-м.н., профессор, зав.лаб.*

ОСП «Сибирский физико-технических институт ТГУ», Томск

liya_petrovna@mail.ru

Фундаментальные исследования природы термоупругих мартенситных превращений на сплавах Ni-Fe-Ga-(Co) проводятся интенсивно последние 10 лет. Показано, что сплавы Ni-Fe-Ga-(Co), испытывающие $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M \rightarrow L1_0$ мартенситные превращения (МП) в ферромагнитном состоянии, являются перспективными материалами с магнитным эффектом памяти формы и высокотемпературной сверхэластичностью (СЭ) в широком интервале температур до 400 К в [001]-монокристаллах $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ (ат. %) [1]. Управление микроструктурой кристаллов за счет термической обработки позволяет контролировать температуры МП, температуру Кюри и требует систематических исследований. Поэтому в настоящей работе на монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ (ат. %), ориентированных вдоль [001], ставилась задача исследовать влияние старения на температуры термоупругих МП, эффект памяти формы (ЭПФ) и СЭ в широком интервале температур $190K < T < 400K$ при деформации сжатием. Монокристаллы выращивали методом Бриджмена в среде инертного газа. Методика эксперимента подробно приведена в [1]. Исследования проводили на монокристаллах после роста без дополнительных термообработок (I) и после отжигов: 1) при 1373 К, 25 мин + 673 К, 1 час (II), 2) 1373 К, 25 мин + 823 К, 0,5 час (III) 3) 1373 К, 25 мин + 673 К, 4 часа (IV) с последующим охлаждением на воздухе. Установлено, что кристаллы после роста при комнатной температуре находятся в однофазном состоянии ($L2_1$ -фаза). После отжигов формируется сложная композиционная структура: выделяются крупные частицы γ -фазы, $d=5 \div 50$ мкм, и мелкие частицы размером до 200 нм, которые удается наблюдать электронномикроскопически после старения при 823 К (III) (рис.1). Выделение частиц приводит к изменению закономерностей развития МП при охлаждении/нагреве. Как показывает исследование температурной зависимости электросопротивления во всех состояниях (I - IV) при охлаждении/нагреве превращение развивается в одну стадию, температуры начала M_s и конца M_f прямого МП и начала A_s и конца A_f обратного МП представлены в табл. 1. Установлено, что по сравнению с исходным состоянием отжижки приводят к снижению температур МП и увеличению в 2-8 раза температурных интервалов прямого $\Delta_1 = M_s - M_f$ и обратного $\Delta_2 = A_f - A_s$ МП (табл.1). Тогда как величина температурного гистерезиса $\Delta T = 12-16$ К во всех состояниях имеет близкие значения. Используя термодинамическое описание МП и экспериментальное



Рис. 1
Микроструктура
[001]-
монокристаллов
 $Ni_{49}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$
после отжига при
823 К.

значение температур МП, можно оценить вклад обратимой и рассеянной энергии в нехимическую составляющую свободной энергии при развитии МП [3]:

$$\Delta E_{\text{обр}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{хим}} - (A_s + M_f) \cdot \Delta S_{\text{хим}} / 2, \quad \Delta E_d = \Delta S_{\text{хим}} / 2 (A_f - M_s), \quad (1)$$

где $\Delta E_{\text{обр}}$ – упругая и поверхностная энергия, накапливаемая при развитии прямого МП, $\Delta S_{\text{хим}}$ – изменение энтропии на единицу объема вещества при МП, ΔE_d – необратимая энергия, связанная с рассеянием энергии при развитии МП, T_0 – температура химического равновесия фаз. Расчеты соотношения обратимой и рассеянной энергии при развитии МП $0,5\Delta E_{\text{обр}}/\Delta E_d$ показывают, что после роста (I) и отжига при 823K (III) МП рассеяние энергии значительно превышает обратимую энергию ($\Delta E_d > \Delta E_{\text{обр}}/2$), температура начала прямого превращения M_s меньше температуры начала обратного МП A_s ($A_s > M_s$), что соответствует МП 1-го типа по классификации Тонга-Веймана [3]. После отжигов при 673 K (I и IV) МП характеризуется максимальными значениями Δ_1 и Δ_2 и развитие МП сопровождается значительным накоплением обратимой энергии, которая превышает рассеяние энергии ($E_d < \Delta E_{\text{обр}}/2$) и является движущей силой обратного превращения. Обратное МП начинается при $A_s < M_s$ в условиях противодействующей химической движущей силы за счет упругой энергии, накопленной при прямом превращении, что соответствует МП 2-го типа по классификации Тонга-Веймана [3].

Таблица.1 Температура прямого и обратного МП однофазных и гетерофазных [001]-монокристаллов Ni-Fe-Ga-Co								
Термо-обработка	$M_s, (\pm 2)$ К	$M_f, (\pm 2)$ К	$A_s, (\pm 2)$ К	$A_f, (\pm 2)$ К	Δ_1 , К	Δ_2 , К	ΔT , К	$0,5\Delta E_{\text{обр}}/\Delta E_d$
I	273	273	281	285	0	4	12	0,17
II	240	222	233	253	18	20	13	1,46
III	252	244	256	268	8	12	16	0,63
IV	263	230	245	275	33	30	12	2,63

При деформации кристалла в мартенситном состоянии при $T < M_s$ с последующим нагревом в свободном состоянии до $T > A_f$ реализуется эффект памяти формы. За величину ЭПФ принимали максимальные значения обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$. Величина ЭПФ – после роста (I) составляет $(6,2 \pm 0,5) \%$, после отжигов II, III, IV – $(7,1 \pm 0,5) \%$, $(6 \pm 0,5) \%$, и $(6,3 \pm 0,5) \%$, соответственно (табл. 2). Экспериментальные значения ЭПФ хорошо согласуются с теоретическим значением деформации решетки $\varepsilon_0 = 6,2 \%$ при развитии $L2_1$ - $L1_0$ МП в этой ориентации. Выделение частиц в данных монокристаллах не приводит к сокращению обратимой деформации, как это обычно наблюдается в сплавах Ti-Ni при выделении дисперсных частиц, не испытывающих МП [3], а после отжига (II) наблюдается даже небольшой рост, что требует дальнейших микроструктурных исследований. При развитии МП под нагрузкой при $T > A_f$ мартенсит термодинамически нестабилен, поэтому при снятии внешних напряжений деформация образца

является полностью обратимой, т.е. наблюдается СЭ. В [001]-монокристаллах при сжатии СЭ наблюдается во всех состояниях в широком интервале температур от $T_{СЭ1}=A_f$ до максимальной температуры, при которой проводились исследования $T=400$ К. Пример кривых $\sigma(\epsilon)$ в температурном интервале СЭ для [001]-монокристаллов (IV) приведен на рис. 2. Максимальная величина СЭ в кристаллах после роста (I) составляет $(4,6 \pm 0,5) \%$, после отжигов величина обратимой деформации при реализации СЭ увеличивается: $\epsilon_{СЭ}=(5,9 \pm 0,5) \%$ (отжиг I), $\epsilon_{СЭ}=(5,1 \pm 0,5) \%$ (отжиг II) и $\epsilon_{СЭ}=(5,2 \pm 0,5) \%$ (отжиг III) (табл.2). Установлено, что термообработки в [001]-кристаллах повышают критические напряжения при $T \leq M_s$, которые характеризуют сопротивление

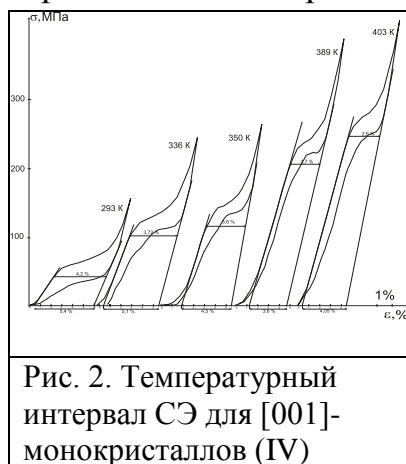


Рис. 2. Температурный интервал СЭ для [001]-монокристаллов (IV)

движению двойниковых границ в мартенсите, и оказывают влияние на предел текучести мартенситной фазы: при $T=296$ К в исходных монокристаллах (I) $\sigma_{0,1}^M=1530$ МПа, после отжигов II, III, IV – 1674 МПа, 1170 МПа, 1620 МПа (табл. 2). Таким образом, показано, что за счет термообработок можно управлять характеристиками термоупругих МП в монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ (ат.%). В [001]-монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ после отжигов при 1373 К, 25 мин + 673 К, 1 и 4 часа (II и IV) МП сопровождаются значительным

накоплением обратимой энергии, которая превышает рассеяние энергии ($E_d < \Delta E_{обр}/2$) и является движущей силой обратного превращения. Данные состояния характеризуются высокой величиной обратимой деформации при реализации ЭПФ $\epsilon_{ЭПФ}=(6,3 \pm 0,5) \%$, СЭ $\epsilon_{СЭ}=(5,1 \pm 0,5) \%$ и высокими критическими напряжениями деформации мартенсита $\sigma_{0,1}^M=1674-1620$ МПа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 09-03-00103-а.

Табл. 2. Функциональные свойства [001]-монокристаллов $Ni_{49}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$

Состояние	После	1373 К	1373 К	1373 К
Свойства	роста	25 мин	25 мин	25 мин
		+ 673 К	+ 823 К	+ 673 К
		1 ч	0,5 ч	4 ч
$\sigma_{0,1} (M_s)$, МПа	1,3	8	12	13
$\epsilon_{ЭПФ}$, %	6,2	7,1	6,0	6,3
$\epsilon_{СЭ}$, %	4,6	5,9	5,1	5,2
$\sigma_{0,1}^M$, МПа	1530	1674	1170	1620

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chumlyakov Yu. I., Kireeva I. V., Panchenko E. Yu., Timofeeva E. E., etc // Russian Physics Journal, 2008. – Vol. 51. – No. 10. – P.1016-1036.
2. Daroczi L., Palanki Z., etc // Materials Science & Engineering. – 2004. – P. 1-4.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М: Металлургия, 1990. – с.222.